

**(54) FUEL CELL POWER GENERATING PLANT**

(11) 62-278768 (A) (43) 3.12.1987 (19) JP

(21) Appl. No. 61-122556 (22) 28.5.1986

(71) TOSHIBA CORP. (72) HIROKI SHIBUKAWA

(51) Int. Cl. H01M8/06

**PURPOSE:** To increase follow-up capability to load and heat efficiency by increasing combustion of a main burner burning raw fuel in a reformer when load is increased, and using excess fuel electrode exhaust gas to generate steam when load is decreased.

**CONSTITUTION:** Hydrogen-rich fuel from a reformer 2 is supplied to a fuel electrode 3 of a fuel cell 1 and its exhaust gas is burned with a main burner 11 of the reformer 2. When operation starts or output current increases, the catalyst temperature of the reformer 2 is detected with a detector 7, a valve 10 is controlled with a controller 26, and a burner 12 is burned to recover the catalyst temperature. When output current decreases, a valve 22 is controlled with a controller 27 based on the signal of the detector 7 and excess exhaust gas from the fuel electrode 3 is burned with a burner 20 in a boiler 18 to generate steam. Therefore, the catalyst temperature of the reformer 2 is always kept constant, and follow-up to load and heat efficiency can be increased.

**(54) RECOVERING METHOD OF CO<sub>2</sub> AND H<sub>2</sub> FROM CONVERTER GAS**

(11) 62-278769 (A) (43) 3.12.1987 (19) JP

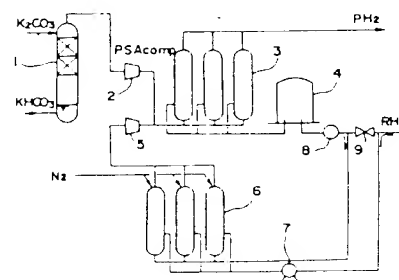
(21) Appl. No. 61-120217 (22) 27.5.1986

(71) NIPPON KOKAN K.K. &lt;NKK&gt; (72) SHIRO FUJII(1)

(51) Int. Cl. H01M8/06, C21C5/38, C10K1/12, C10K1/20

**PURPOSE:** To make the amount of CO<sub>2</sub> production constant and to control the amount of H<sub>2</sub> production by treating offgas containing about 60% hydrogen from a pressure swing adsorber (PSA) with a PSA installed in series.

**CONSTITUTION:** The pressure of LD converter gas serving as raw material is increased and the gas is converted into hydrogen by shift reaction using steam. CO<sub>2</sub> is absorbed with K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> solution in an absorbing tower 1, and CO<sub>2</sub> is obtained by stripping the absorbing solution with steam. The pressure of offgas in the absorbing tower 1 is increased with a compressor 2, and the offgas is treated with a pressure swing adsorber (PSA) 3 to separate the products PH<sub>2</sub> and RH<sub>2</sub>, which contains other gasses in addition to H<sub>2</sub>. Offgas RH<sub>2</sub> is stored in a holder 4, then treated with a PSA 6, and recycled to treat again the separated hydrogen gas with the PSA 3. Therefore, excess CO<sub>2</sub> is decreased and H<sub>2</sub> is efficiently recovered.

**(54) RECOVERING METHOD OF CO<sub>2</sub> AND H<sub>2</sub> FROM CONVERTER GAS**

(11) 62-278770 (A) (43) 3.12.1987 (19) JP

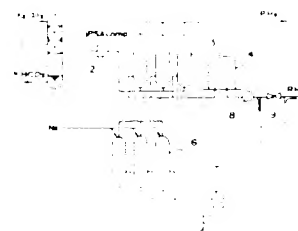
(21) Appl. No. 61-120218 (22) 27.5.1986

(71) NIPPON KOKAN K.K. &lt;NKK&gt; (72) SHIRO FUJII

(51) Int. Cl. H01M8/06, C21C5/38, C10K1/12, C10K1/20

**PURPOSE:** To increase utilization by treating converter gas with a pressure swing adsorber (PSA), treating again with a PSA installed in series, and supplying the obtained H<sub>2</sub> to a fuel cell to generate electric power and recovering exhaust heat as steam.

**CONSTITUTION:** LD converter gas is treated with a pressure swing adsorber (PSA) 3 to separate H<sub>2</sub> and other gasses. The H<sub>2</sub> is then treated with a PSA 6 to recover H<sub>2</sub> and other gasses. The H<sub>2</sub> is then supplied to a fuel cell 1 to generate electric power and recover exhaust heat as steam. The steam is then used to treat the LD converter gas with the PSA 3.



⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-278769

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和62年(1987)12月3日

H 01 M 8/06  
C 21 C 5/38  
// C 10 K 1/12  
1/20

R-7623-5H  
Z-6813-4K  
6683-4H  
6683-4H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 転炉ガスからのCO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>回収方法

⑯ 特 願 昭61-120217

⑰ 出 願 昭61(1986)5月27日

⑱ 発 明 者 藤 井 史 朗 東京都千代田区丸の内1丁目1番2号 日本鋼管株式会社  
内

⑲ 発 明 者 渡 辺 富 志 男 東京都千代田区丸の内1丁目1番2号 日本鋼管株式会社  
内

⑳ 出 願 人 日本鋼管株式会社 東京都千代田区丸の内1丁目1番2号

㉑ 代 理 人 弁理士 佐藤 正年 外2名

# 明 細 書

## 1. 発明の名称

転炉ガスからのCO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>回収方法

## 2. 特許請求の範囲

(1) 転炉ガスを変成し、次いで該変成ガス中のCO<sub>2</sub>を吸収塔にて吸収し、該吸収液よりCO<sub>2</sub>を取得し、次いで、該吸収塔オフガスを昇圧し、昇圧ガスをPSA(圧力式吸着装置)にて処理することにより、CO<sub>2</sub>及びH<sub>2</sub>を回収する方法において、該PSAオフガスを、更に直列に設けた比較的低圧力で稼働するPSAにて処理することを特徴とする転炉ガスからのCO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>回収方法。

(2) 前記直列に設けた後段PSAの分離H<sub>2</sub>ガスを、前段のPSAにて繰返し処理することを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の転炉ガスからのCO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>回収方法。

(3) 前記直列に設けたPSAの処理方法にて、

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、L/D転炉等から製鋼時発生する転炉ガスからのCO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>の回収方法に関するものである。

(従来の技術)

近時、製鋼用L/D転炉等においては、操業時発生するCO, CO<sub>2</sub>及びH<sub>2</sub>を含有する転炉排ガスを積極的に回収し有効利用を図っている。

これら転炉ガス成分は、容積基準(以下同じ)にて、CO, 10~15%, H<sub>2</sub>, 1%, CO<sub>2</sub> 55~75%, N<sub>2</sub>, 10%, O<sub>2</sub>, 1%である。

この転炉ガスは、それ自体燃料ガスとして使用しうるものであるが、更にこのガスを原料ガスとして、水蒸気と反応せしめ水素を生成せしめる変成により、添加価値を向上せしめる回収方法が一般に行われている。

本発明は、L/D転炉ガスからCO<sub>2</sub>及びH<sub>2</sub>を

スとして該ガスを9~11kg/cdに昇圧し、これに水蒸気を添加しシフト反応を起せしめる養成工程を経て、ガス成分を養成せしめる。(なお以上については図示なし)

次いで吸収塔1に養成ガスを導入し、吸収液としての炭酸加里液( $K_2CO_3$ )中に、養成ガス中の $CO_2$ を吸収せしめ炭酸水素加里( $KHCO_3$ )とし、これを水蒸気にてストリップングし、吸収液は $K_2CO_3$ とし、一方ストリップングされた $CO_2$ ガスを製品とする。

$CO_2$ を放出し、 $H_2$ リッチの吸収塔1のオフガスは、P S Aコンプレッサーにて9kg/cdから16kg/cdに昇圧し、P S A (Pressure Swing Adsorption 圧力式吸着型) 3にて処理する。P S Aにては、水素以外の気体を、圧力差を利用して吸着し、製品の高純度水素( $PH_2$ )とオフガス( $RH_2$ )とに分離し、オフガスは $RH_2$ ホルダー4に貯留し、ブローア8にて、他のプロセスの燃料用として送気している。

この場合のオフガスの成分例は、 $CO_2$ 12%、

$H_2$ 58%、 $CO$ 3.5%、 $N_2$ 26%、 $O_2$ 0.5%である。

(発明が解決しようとする問題点)

叙上の如く、転炉ガスから $CO_2$ 、 $H_2$ を回収する従来の回収方法におけるオフガスは、 $H_2$ を約60%程度含有しているにも拘らず、単に燃料用としてのみ利用されているに過ぎない。

また、転炉ガスから $H_2$ を製造する場合、 $CO_2$ も同時に製造されることが多い。

これに対して、需要は一般的に $H_2$ が多く、 $CO_2$ と $H_2$ との製造と使用のバランスが崩れて合理的な $CO_2$ 、 $H_2$ 回収装置の運転が従来方法にては出来なかった。

即ち、 $H_2$ の需要に合わせて操業すれば $CO_2$ が余計に製造されてしまうため、製品 $CO_2$ は放散せざるを得ないこととなる。

このことは、原料L Dガスの使用量のアップ、ユーティリティの使用量増加を招き、 $CO_2$ 、 $H_2$ の製造コストのアップにつながる。

本発明は、 $CO_2$ 製造量が一定で、 $H_2$ の製造量

を自由に制御し、かつコストを低廉にする転炉ガスからの $CO_2$ 、 $H_2$ 回収方法を提供することを目的とするものである。

(問題点を解決するための手段)

本発明者等は、従来法における水素約60%を含有しているP S Aオフガスに着目し、このオフガスの有効利用を研究し本発明に至ったものである。

即ち、本発明は転炉ガスを養成し、次いで養成ガス中の $CO_2$ 成分を吸収塔にて $K_2CO_3$ 液中に吸収し、該吸収液より製品 $CO_2$ を取得し、次いで該吸収液ガスを昇圧し、昇圧ガスをP S Aにて処理し、 $H_2$ を分離回収する方法において、該P S Aオフガスを、更に直列に設けたP S Aにて処理することにより、 $H_2$ を収率よく回収する方法である。

(作用)

本発明は、転炉ガスから $CO_2$ 、 $H_2$ を回収する

処理し、 $N_2$ 等の不活性ガスを一部用いてストリップングし、 $H_2$ の収率を向上させ、さらに $H_2$ 濃度のアップした後段P S Aオフガスをリサイクルし $H_2$ を回収したので、純度の高い $H_2$ を収率よく回収することが可能となった。

更に転炉ガスからの $CO_2$ を余計に製造しなくても $H_2$ の製造量を自由に制御しうることを可能ならしめた。

次に実施例について述べる。

(実施例)

第1図は、本発明の転炉ガスからの $CO_2$ 、 $H_2$ 回収方法の工程説明図である。

第1図において、1~4は第4図と同一なので説明を省略する。

5はコンプレッサー、6は直列に設けたP S A、7は真空ブローワー、8はブローワー、9はバルブである。

1) 転炉ガスを原料ガスとして、このガスを9

第2表 操業成績の比較

製 品	本 発 明 法	従 来 法
CO <sub>2</sub>	1,119 m <sup>3</sup> /H	1000 Nm <sup>3</sup> /H
PH <sub>2</sub>	875	875
RH <sub>2</sub>	535	631
*	(731 KCal/Nm <sup>3</sup> )	(1,597 KCal/Nm <sup>3</sup> )
成分		
CO <sub>2</sub>	15.7	12
H <sub>2</sub>	23.0	58
CO	4.6	3.5
N <sub>2</sub>	55.4	26.0
O <sub>2</sub>	1.3	0.5
電力 (KW/H)	672	920
スチム (T/H)	2.72	4.06
原料ガス	1452	2080

更に第3図に製品PH<sub>2</sub>発生量毎の本発明法ならびに従来法のランニングコストの比較グラフを示す。

素に変成し次いで吸収塔1にて、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>液によりガス中のCO<sub>2</sub>を吸収し、吸収液を水素気にてストリップし、製品CO<sub>2</sub>を得る。次いで吸収塔1のオフガスをPSAコンプレッサー2にて16 kg/cm<sup>2</sup>に昇圧しPSA3にて処理する。PSA3にては、塔内の吸着剤にH<sub>2</sub>以外のガスを吸着せしめ、製品PH<sub>2</sub>と、H<sub>2</sub>以外のガスを含むオフガスRH<sub>2</sub>とに分離する。

オフガスRH<sub>2</sub>は一旦ホルダー4に貯留し、バルブ9を制御することにより、適宜ブローワー(2000 mm水柱)8にてオフガスを次のPSA6にて処理する。PSA6の操作は前段のPSA3と同様であるが、只分離水素の収率を上昇せしめるためにストリップに当ってはN<sub>2</sub>を一部用いる。

PSA6からの分離水素ガスは、コンプレッサー5にて圧力2000 mm水柱から16 kg/cm<sup>2</sup>に昇圧し、PSA3にて再処理するためにリサイクルする。

本発明方法が低廉なコストで製造しうることは第3図より明らかである。

なお、本実施例ではPSA6の分離H<sub>2</sub>ガスをリサイクルしたが別に回収してもよいが、リサイクルした方がH<sub>2</sub>の収率が総合的に向上するので好ましいのである。

一方PSA6からのオフガスは真空ブローワー7にて吸引され製品RH<sub>2</sub>として回収され他のプロセス用燃料として利用した。

以上の実施例における各工程のガス組成及びガスをマテリアルバランス図として第2図に示す。

第2図に示す如く、CO<sub>2</sub>14.7%、H<sub>2</sub>0.7%、CO69.8%、N<sub>2</sub>14.3%及びO<sub>2</sub>0.5%を含有するLD転炉ガス1298 Nm<sup>3</sup>/Hを用いて、第2表に示す如くCO<sub>2</sub>の製造量1000 Nm<sup>3</sup>/H(一定)で従来製品PH<sub>2</sub>54.6 Nm<sup>3</sup>/Hを78.2 Nm<sup>3</sup>/Hに約43%増加

よれば次のような効果を得るものである。

① 余剰のCO<sub>2</sub>減が図られ、これに伴うユーティリティが減少できるため大幅なコスト減が可能となる。

② 水素の増量が可能となり、増加する水素の需要に容易に対処できる。

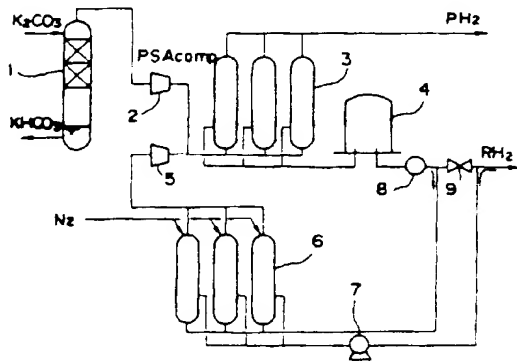
#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明方法の工程図、第2図は本発明の実施例の説明図、第3図は本発明方法におけるランニングコストと従来法ランニングコストの比較グラフ、第4図は従来方法の工程図である。

図において1: 吸収塔、2: PSAコンプレッサー、3: PSA、4: RH<sub>2</sub>ホルダー、5: コンプレッサー、6: PSA(オフガス処理)、7: 真空ブローワー、8: ブローワー、9: バルブである。

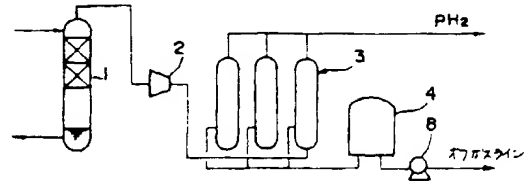
なお、各図中同一符号は同一または相当部分を示す。

第 1 図

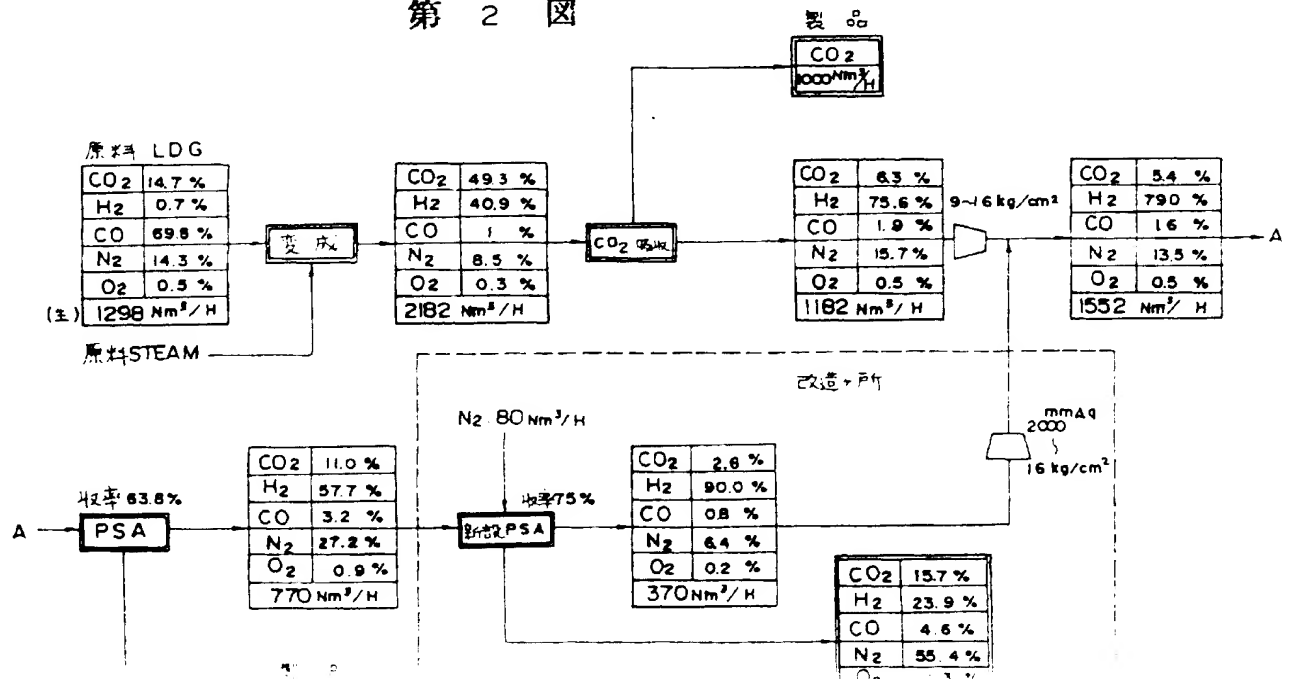


- 1: 吸収塔  
2: PSA コンプレッサー  
3: PSA 4: RH<sub>2</sub> カラム  
5: コンプレッサー  
6: PSA (不ガス処理)  
7: 真空ブロワー  
8: ブロー  
9: バルブ

第 4 図



第 2 図



第 3 圖

